

1 主题内容与适用范围

本标准规定了食品中总汞的测定方法。

本标准适用于食品中总汞的测定。

最低检出浓度：第一法冷原子吸收光谱法：（一）压力消解法为

0.4 $\mu\text{g} / \text{Kg}$ ；（二）其他消解法为10 $\mu\text{g} / \text{Kg}$ ；第二法比色法为
25 $\mu\text{g} / \text{Kg}$ 。

第一法 冷原子吸收光谱法

2 原理

汞蒸气对波长253.7 nm的共振线具有强烈的吸收作用。样品经过酸消解或催化酸消解使汞转为离子状态，在强酸性介质中以氯化亚锡还原成元素汞，以氮气或干燥空气作为载体，将元素汞吹入汞测定仪，进行冷原子吸收测定，在一定浓度范围其吸收值与汞含量成正比，与标准系列比较定量。

（一） 压力消解法

3 试剂

分析过程中全部用水均使用去离子水（电阻率在80万欧姆以上），所使用的化学试剂均为分析纯或优级纯。

3.1 硝酸。

3.2 盐酸。

3.3 过氧化氢（30%）。

3.4 硝酸(0.5+99.5)：取0.5 mL硝酸慢慢加入50 mL水中，然后加水稀释至100 mL。

3.5 高锰酸钾溶液(50 g/L)：称取5.0 g高锰酸钾置于100 mL棕色瓶中，以水溶解稀释至100 mL。

3.6 硝酸—重铬酸钾溶液(5+0.05+94.5)：称取0.05 g重铬酸钾溶于水中，加入5 mL硝酸，用水稀释至100 mL。

3.7 氯化亚锡溶液(100 g/L)：称取10 g氯化亚锡溶于20 mL盐酸中，以水稀释至100 mL，临用时现配。

3.8 无水氯化钙。

3.9 汞标准储备液：准确称取0.1354 g经干燥器干燥过的二氧化汞溶于硝酸—重铬酸钾溶液中，移入100 mL容量瓶中，以硝酸—重铬酸钾溶液稀释至刻度。混匀。此溶液每mL含1.0 mg汞。

3.10 汞标准使用液：由1.0 mg/mL汞标准储备液经硝酸—重铬酸钾溶液稀释成2.0 ng、4.0 ng、6.0 ng、8.0 ng、10.0 ng/mL的汞标准使用液。临用时现配。

4 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

4. 1 双光束测汞仪（附气体循环泵、气体干燥装置、汞蒸气发生装置及汞蒸气吸收瓶）。

4. 2 恒温干燥箱。

4. 3 压力消解器、压力消解罐或压力溶弹。

5 分析步骤

5. 1 样品预处理

5. 1. 1 在采样和制备过程中，应注意不使样品污染。

5. 1. 2 粮食、豆类去杂质后，磨碎，过 20 目筛，储于塑料瓶中，保存备用

5. 1. 3 蔬菜、水果、鱼类、肉类及蛋类等水分含量高的鲜样用食品加工机或匀浆机打成匀浆，储于塑料瓶中，保存备用。

5. 2 样品消解（可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解）

5. 2. 1 压力消解罐消解法：称取 1. 0 0 ~ 3. 0 0 g 样品（干样、含脂肪高的样品 < 1. 0 0 g，鲜样 < 3. 0 g 或按压力消解罐使用说明书称取样品）于聚四氟乙烯内罐，加硝酸 2~4mL 浸泡过夜。再加过氧化氢（3 0 %）2 ~ 3 mL（总量不能超过罐容积的 1 / 3）。盖好内盖，旋紧不锈钢外套，放入恒温干燥箱，1 2 0 ~ 1 4 0 °C 保持 3 ~ 4 h，在箱内自然冷却至室温，用滴管将消化液洗入或过滤入（视消化后样品的盐份而定）1 0. 0 mL 容量瓶中，用水少量多次洗涤罐，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

5. 3 测定

5. 3. 1 仪器条件：打开测汞仪，预热 1 - 2 h，并将仪器性能调至最佳状态。

5. 3. 2 标准曲线绘制：吸取上面配制的汞标准使用液 2. 0 n g、4. 0 n g、6. 0 n g、8. 0 n g、1 0. 0 n g / mL 各 5. 0 mL（相当于 1 0. 0 n g、2 0. 0 n g、3 0. 0 n g、4 0. 0 n g、5 0. 0 n g）置于测汞仪的汞蒸气发生器的还原瓶中，分别加入 1. 0 mL 还原剂氯化亚锡（1 0 0 g / L），迅速盖紧瓶塞，随后有气泡产生，从仪器读数显示的最高点测得其吸收值，然后，打开吸收瓶上的三通阀将产生的汞蒸气吸收于高锰酸钾溶液（5 0 g / L）中，待测汞仪上的读数达到零点时进行下一次测定。并求得吸光值与汞质量关系的一元线性回归方程。

5. 3. 3 样品测定：分别吸取样液和试剂空白液各 5. 0 mL 置于测汞仪的汞蒸气发生器的还原瓶中，以下按 5. 3. 2 自“分别加入 1. 0 mL 还原剂氯化亚锡”起进行。将所测得其吸收值，代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中汞含量。

6 计算

$$X1 = \frac{(A1 - A2) \times (V1 / V2) \times 1000}{m1 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：X1 - 样品中汞含量，μ g / k g（μ g / L）；

A1 - 测定样品消化液中汞质量，n g；

A2 - 试剂空白液中汞质量，n g；

V1 - 样品消化液总体积，mL；

V2 - 测定用样品消化液体积，mL；

m1 - 样品质量或体积，g（mL）。

结果的表述：报告算术平均值的2位有效数字。

7 允许差：

相对相差 $\leq 20\%$ 。

(二) 其他消化法

8 试剂

除特别注明外，所用试剂均为分析纯试剂，水均为去离子水。

8.1 硝酸。

8.2 硫酸。

8.3 氯化亚锡溶液(300g/L)：称取30g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，加少量水，并加2mL硫酸使溶解后，加水稀释至100mL，放置冰箱保存。

8.4 无水氯化钙：干燥用。

8.5 混合酸(1+1+8)：量取10mL硫酸，再加入10mL硝酸，慢慢倒入50mL水中，冷后加水稀释至100mL。

8.6 五氧化二钒。

8.7 高锰酸钾溶液(50g/L)：配好后煮沸10min，静置过夜，过滤，贮于棕色瓶中。

8.8 盐酸羟胺溶液(200g/L)。

8.9 汞标准贮备溶液：准确称取0.1354g于干燥器干燥过的二氯化汞，加混合酸(1+1+8)溶解后移入100mL容量瓶中，并稀释至刻度，混匀，此溶液每毫升相当于1.0mg汞。

8.10 汞标准使用液：吸取1.0mL汞标准贮备溶液，置于100mL容量瓶中，加混合酸(1+1+8)稀释至刻度，此溶液每毫升相当于10.0μg汞。再吸取此液1.0mL置100mL容量瓶中，加混合酸(1+1+8)稀释至刻度，此溶液每毫升相当于0.10μg汞，临用时现配。

9 仪器

9.1 消化装置。

9.2 测汞仪。附气体干燥和抽气装置。

9.3 汞蒸气发生器。(附图)

60mL汞蒸气发生器

10 分析步骤

10.1 样品消化

10.1.1 回流消化法

10.1.1.1 粮食或水分少的食品：称取10.00g样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒，加45mL硝酸、10mL硫酸，转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后，小火加热，待开始发泡即停止加热，发泡停止后，加热回流2h。如加热过程中溶液变棕色，再加5mL硝酸，继续回流2h，放冷后从冷凝管上端小心加20mL水，继续加热回流10min，放冷，用适量水冲洗冷凝管，洗液并入消化液中，将消化液经玻璃棉过滤于100mL容量瓶内，用少量水洗锥形瓶、滤器，洗液并入容量瓶内，加水至刻度，混匀。按同一方法做试剂空白试验。

10.1.1.2 植物油及动物油脂：称取5.00g样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒，加入7mL硫酸，小心混匀至溶液颜色变为棕色，然后加40mL硝酸，装上冷凝管后，以下按10.1.1自“小火加热”起依法

操作。

10.1.1.3 薯类、豆制品：称取20.00g捣碎混匀的样品（薯类须预先洗净晾干），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及30mL硝酸、5mL硫酸，转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后，以下按10.1.1.1自“小火加热”起依法操作。

10.1.1.4 肉、蛋类：称取10.00g捣碎混匀的样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及30mL硝酸、5mL硫酸、转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后，以下按10.1.1.1自“小火加热”起依法操作。

10.1.1.5 牛乳及乳制品：称取20.00g牛乳或酸牛乳，或相当于20.00g牛乳的乳制品（2.4g全脂乳粉、8g甜炼乳，5g淡炼乳），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及30mL硝酸，牛乳或酸牛乳加10mL硫酸，乳制品加5mL硫酸，转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后，以下按

10.1.1.1自“小火加热”起依法操作。

10.1.2 五氧化二钒消化法

本法适用于水产品、蔬菜、水果。

10.1.2.1 取可食部分，洗净，晾干，切碎，混匀。取2.50g水产品或10.00g蔬菜、水果，置于50~100mL锥形瓶中，加50mg五氧化二钒粉末，再加8mL硝酸，振摇，放置4h，加5mL硫酸，混匀，然后移至140℃砂浴上加热，开始作用较猛烈，以后渐渐缓慢，待瓶口基本上无棕色气体逸出时，用少量水冲洗瓶口，再加热5min，放冷，加5mL高锰酸钾溶液(50g/L)，放置4h（或过夜），滴加盐酸羟胺溶液(200g/L)使紫色褪去，振摇，放置数分钟，移入容量瓶中，并稀释至刻度。蔬菜、水果为25mL，水产品为100mL。

按同一方法进行试剂空白试验。

10.2 测定

10.2.1 用回流消化法制备的样品消化液

10.2.1.1 吸取10.0mL样品消化液，置于汞蒸气发生器内，连接抽气装置，沿壁迅速加入3mL氯化亚锡溶液(300g/L)，立即通过流速为1.0L/min的氮气或经活性炭处理的空气，使汞蒸气经过氯化钙干燥管进入测汞仪中，读取测汞仪上最大读数，同时做试剂空白试验。

10.2.1.2 吸取0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mL汞标准使用液（相当0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05μg汞）置于试管中，各加10mL混合酸（1+1+8）以下按10.2.1自“置于汞蒸气发生器内”起依法操作，绘制标准曲线。

10.2.2 用五氧化二钒消化法制备的样品消化液

10.2.2.1 吸取10.0mL样品消化液，以下按10.2.1.1的方法操作。

5.2.2.2 吸取0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL汞标准使用液（相当0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5μg汞），置于6个50mL容量瓶中，各加1mL硫酸(1+1)、1mL高锰酸钾溶液(50g/L)，加20mL水，混匀，滴加盐酸羟胺溶液(200g/L)使紫色褪去，加水至刻度混匀，分别吸取10.0mL（相当0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10μg汞），以下按10.2.1.1自“置于汞蒸气发生器内”起依法操作。绘制标准曲线。

1 1 计算

$$X_2 = \frac{(A_3 - A_4) \times 1000}{m_2 \times (V_4 / V_3) \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：X₂—样品中汞的含量，mg/kg；

A₃—测定用样品消化液中汞的质量，μg；

A₄—试剂空白液中汞的质量，μg；

m₂—样品质量，g；

V₃—样品消化液总体积，mL；

V₄—测定用样品消化液体积，mL。

结果的表述：报告算术平均值的二位有效数。

1 2 允许差：

相对相差 ≤ 15%。

第二法 二硫腓比色法

1 3 原理

样品经消化后，汞离子在酸性溶液中可与二硫腓生成橙红络合物，溶于三氯甲烷，与标准系列比较定量。

1 4 试剂

1 4. 1 硝酸。

1 4. 2 硫酸。

1 4. 3 氨水。

1 4. 4 三氯甲烷：不应含有氧化物。

1 4. 5 硫酸(1+35)：量取5 mL硫酸，缓缓倒入150 mL水中，冷后加水至180 mL。

1 4. 6 硫酸(1+19)：量取5 mL硫酸，缓缓倒入水中，冷后加水至100 mL。

1 4. 7 盐酸羟胺溶液(200g/L)：吹清洁空气，除去溶液中含有的微量汞。

1 4. 8 溴麝香草酚蓝—乙醇指示液(1g/L)。

1 4. 9 二硫腓—三氯甲烷溶液(0.5g/L)，保存冰箱中，必要时用下述方法纯化。

称取0.5 g研细的二硫腓，溶于50 mL三氯甲烷中，如不全溶，可用

滤纸过滤于250 mL分液漏斗中，用氨水(1+99)提取三次，每次100 mL，将提取液用棉花过滤至500 mL分液漏斗中，用盐酸(1+1)调至酸性，将沉淀出的二硫腓用三氯甲烷提取2~3次，每次20 mL，合并三氯甲烷层，用等量水洗涤二次，弃去洗涤液，在50℃水浴上蒸去三氯甲烷。精制的二硫腓置硫酸干燥器中，干燥备用，或将沉淀出的二硫腓用200、200、100 mL三氯甲烷提取三次，合并三氯甲烷层为二硫腓溶液。

1 4. 10 二硫腓使用液：吸取1.0 mL二硫腓溶液，加三氯甲烷至10 mL，混匀。用1 cm比色杯，以三氯甲烷调节零点，于波长510 nm处测吸光度(A)，用式(3)算出配制100 mL二硫腓使用液(70%透光率)所需二硫腓溶液的毫升数(V)。

$$V = \frac{10(2-1g70)}{A} = \frac{1.55}{A} \dots\dots\dots (3)$$

14.11 汞标准溶液：准确称取0.1354g经干燥器干燥过的二氯化汞，加硫酸(1+35)使其溶解后，移入100mL容量瓶中，并稀释至刻度，此溶液每毫升相当于1.0mg汞。

14.12 汞标准使用液：吸取1.0mL汞标准溶液，置于100mL容量瓶中，加硫酸(1+35)稀释至刻度，此溶液每毫升相当于10.0μg汞。再吸取此液5.0mL于50mL容量瓶中，加硫酸(1+35)稀释至刻度，此溶液每毫升相当于1.0μg汞。

15 仪器

15.1 消化装置。

15.2 可见分光光度计。

16 分析步骤

16.1 样品消化

16.1.1 粮食或水分少的食品：称取20.00g样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及80mL硝酸、15mL硫酸，转动锥形瓶，防止局部炭化。装上冷凝管后，小火加热，待开始发泡即停止加热，发泡停止后加热回流2h。如加热过程中溶液变棕色，再加5mL硝酸，继续回流2h，放冷，用适量水洗涤冷凝管，洗液并入消化液中，取下锥形瓶，加水至总体积为150mL。按同一方法做试剂空白试验。

16.1.2 植物油及动物油脂：称取10.00g样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及15mL硫酸，小心混匀至溶液变棕色，然后加入45mL硝酸，装上冷凝管后，以下按16.1.1自“小火加热”起依法操作。

16.1.3 蔬菜、水果、薯类、豆制品：称取50.00g捣碎、混匀的样品（豆制品直接取样，其他样品取可食部分洗净、晾干），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及45mL硝酸、15mL硫酸，转动锥形瓶，防止局部炭化。装上冷凝管后，以下按16.1.1自“小火加热”起依法操作。

16.1.4 肉、蛋、水产品：称取20.00g捣碎混匀样品，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及45mL硝酸、15mL硫酸，装上冷凝管后，以下按16.1.1自“小火加热”起依法操作。

16.1.5 牛乳及乳制品：称取50.00g牛乳、酸牛乳，或相当于50.00g牛乳的乳制品（6g全脂乳粉，20g甜炼乳，12.5淡炼乳），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及45mL硝酸，牛乳、酸牛乳加15mL硫酸，乳制品加10mL硫酸，装上冷凝管，以下按16.1.1自“小火加热”起依法操作。

17 测定

17.1 取16.1.1~16.1.5消化液（全量），加20mL水，在电炉上煮沸10min，除去二氧化氮等，放冷。

17.2 于样品消化液及试剂空白液中各加高锰酸钾溶液(50g/L)至溶液呈紫色，然后再加盐酸羟胺溶液(200g/L)使紫色褪去，加2滴麝香草酚蓝指示液，用氨水调节pH，使橙红色变为橙黄色(pH1~2)。定量转移至125mL分液漏斗中。

17.3 吸取0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0μL汞标准使用液（相当于0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、

6.0 μg 汞), 分别置于 125 mL 分液漏斗中, 加 10 mL 硫酸 (1+19), 再加水至 40 mL, 混匀。再各加 1 mL 盐酸羟胺溶液 (200g/L), 放置 20 min, 并时时振摇。

17.4 于样品消化液、试剂空白液及标准液振摇放冷后的分液漏斗中加 5.0mL 二硫腈使用液, 剧烈振摇 2 min, 静置分层后, 经脱脂棉将三氯甲烷层滤入 1 cm 比色杯中, 以三氯甲烷调节零点, 在波长 490 nm 处测测光度, 标准管吸光度减去零管吸光度, 绘制标准曲线。

18 计算

$$X3 = \frac{(A5 - A6) \times 1000}{m3 \times 1000} \dots\dots\dots (4)$$

式中: X3 - 样品中汞的含量, mg / kg ;

A5 - 样品消化液中汞的质量, μg ;

A6 - 试剂空白液中汞的质量, μg ;

m3 - 样品质量, g 。

结果的表述: 报告算术平均值的二位有效数。

19 允许差:

相对相差 ≤ 10 %。

附加说明:

本标准由中华人民共和国卫生部卫生监督司提出

本标准第一法 (一) 由上海市食品卫生监督检验所、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、卫生部食品卫生监督检验所负责起草

第一法 (二) 由卫生部食品卫生监督检验所负责起草

第二法由江苏省卫生防疫站负责起草

本标准由卫生部委托技术归口单位卫生部食品卫生监督检验所负责解释